

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-212441

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)8月25日

H 01 L 21/306  
21/302

S-7342-5F  
N-8223-5F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 シリコン系樹脂膜の除去方法

⑯ 特 願 昭63-38009

⑰ 出 願 昭63(1988)2月19日

⑱ 発 明 者 田 中 厚 志 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社  
内

⑲ 出 願 人 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

⑳ 代 理 人 弁理士 井 桁 貞一

明 細 書

1 発明の名称

シリコン系樹脂膜の除去方法

2 特許請求の範囲

基板上に塗布されたシリコン系樹脂膜を加熱しながら酸素プラズマに曝す工程と、

該酸素プラズマに曝されたシリコン系樹脂膜を緩衝弗酸水溶液により溶解除去する工程

を含むことを特徴とするシリコン系樹脂膜の除去方法。

3 発明の詳細な説明

(概 要)

半導体装置における絶縁層として用いられるシリコン系樹脂膜の除去方法に関し、

シリコン系樹脂膜をウェットエッチングによって除去可能とすることを目的とし、

基板上に塗布されたシリコン系樹脂膜を加熱しながら酸素プラズマに曝す工程と、該酸素プラズ

マに曝されたシリコン系樹脂膜を緩衝弗酸水溶液により溶解除去する工程を含むことから構成される。

(産業上の利用分野)

本発明は、半導体装置における層間絶縁層の形成用、とくに層間絶縁層の平坦化に用いられるシリコン系樹脂膜の除去方法に関する。

(従来の技術)

シリコン系樹脂膜は耐熱性が高く、半導体装置における層間絶縁層として用いられ、とくに、凹凸のある絶縁層表面上に配線を形成するに先立ってこの表面を平坦化する際に、凹部を埋める充填層として用いられている。

シリコン系樹脂膜は、基板上に塗布後、350℃程度でのベーキングにより硬化する。このように熱硬化したシリコン系樹脂膜は極めて化学的安定性が高く、溶剤や酸に不溶となる。したがって、現状では、熱硬化したシリコン系樹脂膜を、有機

溶剤または酸水溶液を用いるウエットエッチングにより除去できない。

上記の理由により、半導体装置の製造におけるシリコン系樹脂の除去は、一般に、弗素を含む炭化水素化合物、例えば、 $\text{CCl}_3\text{F}_2$ 、 $\text{CHF}_3$ 等、に酸素を混合したガスをエッチング剤とするドライエッチングにより行われる。このようなドライエッチングは、上記の層間絶縁層の平坦化のためのエッチバック、あるいは、一旦基板上に塗布されたシリコン系樹脂膜を除去して再塗布する際の選択的除去等に必要な手法である。

(発明が解決しようとする課題)

上記のようなドライエッチング後において、被塗布面の微小な凹部に充填されているシリコン系樹脂膜が残る場合がある。第2図はこの例を示す要部断面図であって、基板1上に絶縁層2が形成され、さらに、絶縁層2上に配線層3および層間絶縁層4が形成されている。層間絶縁層4は配線層3の厚みにより、その表面に凹凸を生じている

が、この凹凸表面はシリコン系樹脂膜が塗布されたのち、エッチバックを施されることによりほぼ平坦化されている。しかしながら、もともと凹凸がとくに大きい部分、例えば、第2図(b)における配線層3間に、エッチバック後においてもシリコン系樹脂膜5が残留している。

一方、エッチバック等のためのドライエッチングが行われた表面には、シリコン系樹脂膜やその他の有機物が分解して生じた炭化層等が存在する。このような炭化層等を除去し、表面を清浄化する目的で、一般に、酸水溶液を用いたウエットエッチングが行われる。このウエットエッチングにおいて、下地の、例えば、 $\text{SiO}_2\text{N}$ 、(オキシ窒化シリコン)から成る層間絶縁層4の表面が溶解され、前記炭化層等が剝離・除去される。

シリコン系樹脂膜5が残留している場合には、上記ウエットエッチングにおいて、残留シリコン系樹脂膜5が、第2図(b)に示すように、層間絶縁層4表面を移動し、そこに残留する場合がある。上記ウエットエッチング後に、層間絶縁層4上に

シリコン系樹脂膜5が残留しやすい理由については明らかでないが、シリコン系樹脂膜5が疏水性であるために、剝離した後においても、下地の層間絶縁層4との間に強い結合が生じているためと考えられる。

このような残留シリコン系樹脂膜5上に図示しない上層配線層が形成されると、断線不良の増加あるいは抵抗値の増大等の原因となり、半導体装置の製造歩留りおよび信頼性を低下させるという問題があった。

シリコン系樹脂膜5を完全に除去するために、さらにドライエッチングを続けると、所定の場所に必要の厚さの層間絶縁層4を残すことができなくなる場合がある。これに対して、層間絶縁層4の厚さを過剰に大きくしておけば、シリコン系樹脂膜5を完全に除去したのちにも、必要厚さの層間絶縁層4を残すことが可能ではあるが、このような方法は層間絶縁層4の形成工程あるいはこの層間絶縁層4にスルーホールを形成するためのエッチング工程の時間を長くする欠点がある。

上記の問題は、熱硬化されたシリコン系樹脂膜をウエットエッチングにより除去可能ならば解決される。したがって、本発明はシリコン系樹脂膜をウエットエッチングにより除去する方法を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

上記の目的は、基板上に塗布されたシリコン系樹脂膜を加熱しながら酸素プラズマに曝す工程と、該酸素プラズマに曝されたシリコン系樹脂膜を緩衝弗酸水溶液により溶解除去する工程を含むことを特徴とする、本発明のシリコン系樹脂膜の除去方法により達成される。

(作 用)

シリコン系樹脂膜を酸素プラズマにより酸化することにより酸化シリコン( $\text{SiO}_2$ )に転換したのち、この酸化シリコンを緩衝弗酸水溶液により溶解することによりシリコン系樹脂膜をウエットエッチングにより除去可能とする。酸素プラズマに

よるシリコン系樹脂膜の酸化は、酸素ラジカルの拡散によって行われるので、低エネルギーのプラズマで反応が進行する。反応速度を高めるために、基板を100～200℃に加熱する。生成された酸化膜は粗な膜であり、弗酸(HF)と弗化アンモニウム(NH<sub>4</sub>F)の混合溶液で容易に溶解・除去される。

#### 〔実施例〕

以下本発明の実施例を図面を参照して説明する。以下の図面において、既掲の図面におけるのと同じ部分には同一符号を付してある。

第1図は本発明の工程を説明するための要部断面図であって、本発明が適用される前の段階であるシリコン系樹脂膜のエッチバック工程から示してある。

第1図(a)を参照して、例えばシリコンウエハのような基板1上に、SiO<sub>2</sub>等から成る絶縁層2が形成されており、絶縁層2上に、例えば厚さ1μm程度のポリシリコン層から成る配線層3が形成されている。配線層3の一部は、絶縁層2に設けら

れている開口を通じて、基板1に形成されている図示しない、例えば不純物拡散領域に接続されている。

絶縁層2および配線層3の上には、例えば厚さ3000ÅのSiO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>層から成る層間絶縁層4が形成されている。層間絶縁層4には、絶縁層2と配線層3との表面の段差による凹凸が生じている。この凹凸を埋めるようにして、厚さ1μm程度のシリコン系樹脂膜5が形成されている。シリコン系樹脂膜5は、層間絶縁層4上にシリコン系樹脂溶液を、例えばスピコート法によって塗布・乾燥したのち、例えば窒素ガス雰囲気中で約350℃でベーキングして硬化された膜である。

シリコン系樹脂膜5の材料としては、例えばシリル化ポリメチルシルセスキオキサン(特公昭61-10495および特公昭61-10496参照)を用いた。このシリコン系樹脂膜は、平坦化に用いられるポリイミド樹脂に比べ、誘電率が小さく、かつ、塗布・乾燥後、ベーキング温度で一旦溶融したのち硬化するために、熱硬化後の表面は極めて平滑性が

優れている。すなわち、シリコン系樹脂膜5の表面には、配線層3による凹凸がほとんど現れない。

通常のドライエッチング装置を用いて、熱硬化したシリコン系樹脂膜5の表面に、例えばCCl<sub>4</sub>F<sub>2</sub>のようなエッチングガスのイオンを照射し、エッチバックを行う。このようなエッチバックのためのドライエッチングは、0.1Torrないしそれ以下と比較的低圧のガス中で、比較的大きなエネルギーのイオン6が照射されるような条件で行われる。その結果、シリコン系樹脂膜5が表面から除去され、次いで、配線層3上の層間絶縁層4が露出される。この状態で、層間絶縁層4とシリコン系樹脂膜5のエッチング速度はほぼ等しくなるように設定されているので、表面は均一にエッチングされる。このようにして、シリコン系樹脂膜5がほとんど除去されるとともに、層間絶縁層4は点線BLで示す面まで除去される。

上記のようにして、第1図(a)に示すように、層間絶縁層4の表面が平坦化される。配線層3の上には、この上に形成される図示しない上層配線層

との間の絶縁を保つために充分な厚さの層間絶縁層4が残されている。この状態では、例えば配線層3間の凹部にシリコン系樹脂膜5が残留している。

そこで、第1図(a)の状態の基板1を、酸素プラズマ7に曝す。この処理に用いた装置を第3図に示す。第3図の処理装置10は、前記シリコン系樹脂膜5のエッチバックに用いた通常のドライエッチング装置と同じであり、真空槽11の中に設けられた電極12とサセプタ13、および電極12に接続された高周波電源14を有する。

上記のようにしてエッチバック工程を経た基板1をサセプタ13上に載置し、サセプタ13に設けられたヒータ15により、例えば120℃に加熱する。そして、排気管16を通じて、図示しない排気装置により真空槽11内部を真空排気したのち、ガス導入管17を通じて酸素(O<sub>2</sub>)と窒素(N<sub>2</sub>)の混合ガスを導入する。導入ガスの組成は、例えばO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=1:4であり、全圧を約0.3Torrに制御する。この状態で、高周波電源14から高周波電力を供給す

る。この時の電力は、約200Wとする。この電力は、前記エッチバックのためのドライエッチングにおける電力より充分に小さく、シリコン系樹脂膜5と層間絶縁層4のエッチングは生じない。

しかしながら、上記の高周波電力の入力により、電極12とサセプタ13間に酸素プラズマが発生され、基板1上に残留する前記シリコン系樹脂膜5が酸化され、前述のように、酸化シリコン( $\text{SiO}_2$ )に転換される。

上記の酸素プラズマ処理を数分ないし10数分間施したのち、基板1を真空槽11から取り出し、生成された $\text{SiO}_2$ を、通常の $\text{SiO}_2$ 膜のエッチングに用いられる $\text{HF}:\text{NH}_4\text{F}=1:10$ の混合溶液(緩衝弗酸溶液)を用いるウエットエッチングにより除去する。この時の $\text{SiO}_2$ のエッチングレートは7000Å/minであり、通常のP-CVD(プラズマ化学気相堆積)法により生成された $\text{SiO}_2$ 膜に比べ、3~5倍エッチングレートが大きい。これは、上記酸素プラズマにより生成された $\text{SiO}_2$ はシリコン系樹脂膜から有機成分が失われた粗な膜であるためである。こ

のような大きなエッチングレートの差を利用することにより、下地の層間絶縁層4が $\text{SiO}_2$ 膜の場合でも、シリコン系樹脂膜5を実質的に選択的除去可能となる。

第4図は、シリコン系樹脂膜5を、上記酸素プラズマ処理したのち上記ウエットエッチングした時の、処理時間とエッチング後の残留シリコン系樹脂膜の厚さの関係を示すグラフであり、酸素プラズマ処理時の基板温度120℃と200℃の場合を示してある。

図示のように、初期厚さ0.6μmのシリコン系樹脂膜のエッチング後の残留厚さは、酸素プラズマ処理時間とともに減少する。初期厚さと残留厚さとの差は $\text{SiO}_2$ に転換されたシリコン系樹脂膜の深さであり、酸素プラズマによる酸化は、プラズマ中の酸素ラジカルがシリコン系樹脂膜に拡散することにより進行することを裏付けているものと考えられる。

第4図より、厚さ0.6μmのシリコン系樹脂膜が完全に酸化されるに要する時間は、酸素プラズ

マ処理時の基板温度が120℃および200℃の場合、それぞれ、14分および6分である。

本発明は、シリコン系樹脂膜を、酸素プラズマに対してマスクとなる、例えば $\text{SiO}_2$ 等の層により選択的にマスクしておき、露出した部分を上記のようにして酸素プラズマ処理を行うことにより、ウエットエッチングによりパターンニングすることが可能である。

このことは、半導体レーザやHEMT(High Electron Mobility Transistor)等の装置の製造にとって有用である。すなわち、これらの装置は、化合物半導体の薄い層を積層して形成されるが、これらの化合物半導体層がイオン衝撃によって損傷を受けやすい。したがって、シリコン系樹脂膜がドライエッチングによってのみ除去可能である場合には、シリコン系樹脂膜の適用は、例えば化合物半導体層の露出面が存在しない場合に限定する必要があった。しかしながら、本発明によれば、化合物半導体層はイオンに直接曝されることなしに除去可能となるので、上記のような制約が排除

され、広い用途にシリコン系樹脂膜を適用できる。

#### (発明の効果)

本発明によれば、シリコン系樹脂膜をウエットエッチングにより完全に除去可能となり、シリコン系樹脂膜を用いてエッチバックした層間絶縁層上に形成された配線層の断線不良あるいは抵抗増大等が防止され、半導体装置の製造歩留りおよび信頼性の向上に効果がある。また、化合物半導体層を用いた半導体装置に対するシリコン系樹脂絶縁層の適用範囲を拡大する効果がある。

#### 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の工程を説明するための要部断面図。

第2図は残留シリコン系樹脂膜の移動を説明するための要部断面図。

第3図は本発明の実施に用いた処理装置の概要構成を示す模式図。

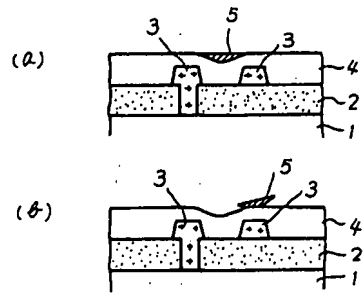
第4図は本発明における酸素プラズマ処理時間

と残留シリコン系樹脂膜の厚さの関係を示すグラフである。

図において、

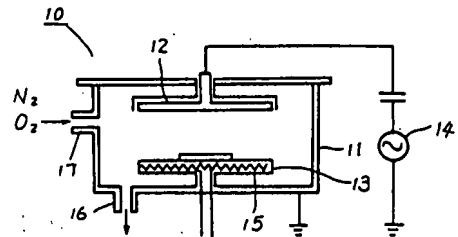
- 1 は基板、
  - 2 は絶縁層、
  - 3 は配線層、
  - 4 は層間絶縁層、
  - 5 はシリコン系樹脂膜、
  - 6 はイオン、
  - 7 は酸素プラズマ、
  - 10 は処理装置、
  - 11 は真空槽、
  - 12 は電極、
  - 13 はサセプタ、
  - 14 は高周波電源、
  - 15 はヒータ、
  - 16 は排気管、
  - 17 はガス導入管
- である。

代理人 弁理士 井 桁 貞 一



残留シリコン系樹脂膜の移動

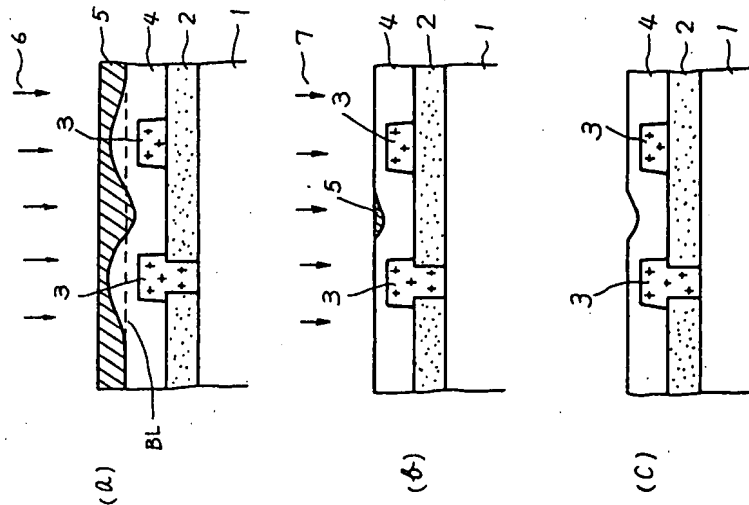
第 2 図



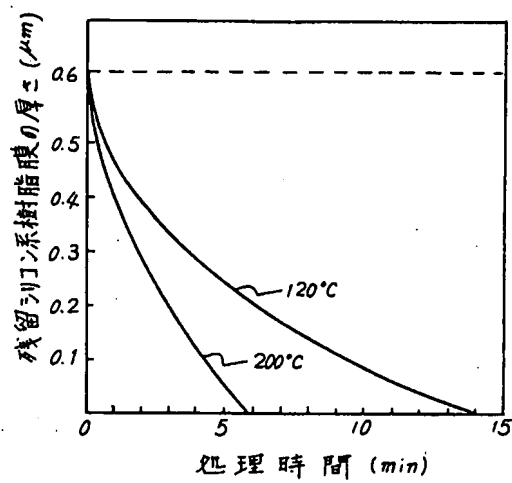
排気装置

本発明の実施に用いた処理装置

第 3 図



本発明の工程説明図  
第 1 図



酸素プラズマ処理時間と残留シリコン系樹脂膜の厚さ

第4図